服务科学· 世界领先

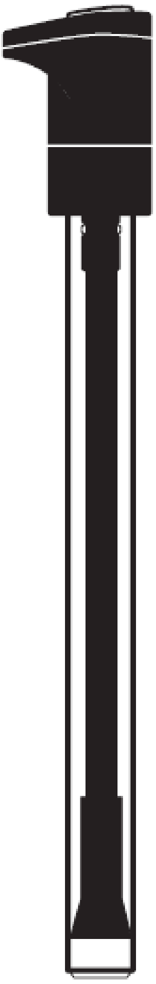
赛默飞世尔科技

X^{2+}

9332 ionplus®

硬度电极

操作手册



硬度电极操作手册

概要

介绍

9332硬度电极能快速、简单、准确、经济地测量水溶液中的总钙离子和镁离子浓度，反映水硬度。

此操作手册中还将包括分析步骤、所需溶液、电极特性等内容。仪表的操作请参阅相关的仪表操作手册。

所需设备

仪表——推荐使用具有浓度测量功能的离子计，如 EA940,920A,,720A,710A，290A来进行测量。除此以外，凡是 mV分辨率达到0.1mV 的pH/mV 计也可以使用。
参比电极——900100单液接界参比电极。
搅拌桨，磁力搅拌器——实验室中的测量建议使用。
图纸——使用半对数坐标纸绘制校正曲线（适用于pH/mV仪计）

所需溶液

蒸馏水或去离子水——用以配备所有溶液和标准液

所需溶液	型号
0.1M 钙离子标准液	922006
100ppm $CaCO_3$标准液	923206
参比电极填充液	900011
1M HCl	自制
1M NaOH	自制

使用电极

电极的组装

将电极感应模块从瓶中取出，确保模块上的橡胶圈在合适的位置。将感应模块拧紧到电极杆上。见图 1。为确保电极电流畅通，请像甩体温计一样甩动电极。

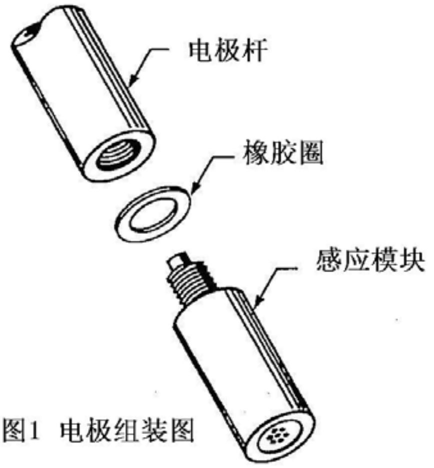


图1 电极组装图

电极的准备

初次使用前，请用蒸馏水冲洗电极，放置在用NaOH调节pH到7-10的100ppm $CaCO_3$ 标准液或0.1M 钙离子标准液中，浸泡过夜。

根据电极操作手册向900100参比电极中添加900011填充液。请勿使用900100参比电极包装中附带的电极填充液，它会对钙离子的测量产生干扰。

电极斜率的检查

大多数的仪表均可以按照此说明完成斜率的检查,请参照仪表的说明书获取更详细的信息。电极在浓度差为10 倍的两个溶液中的电位差被定义为电极斜率。该值是检查电极斜率的最佳途径。

1、 如果经过了干放，重新使用时请按**电极的准备**处理电极。
2、 将电极连接到仪表上。
3、 取100mL蒸馏水到250mL的烧杯中，将仪表调节到mV模式。
4、 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。
5、 选择100ppm $CaCO_3$ 或0.1M 钙离子标准液。移取1.0mL标准液加入烧杯中，充份搅拌。等待读数稳定后，记录mV值。
6、 移取10mL相同标准液加入同一烧杯中，充分搅拌。等待读数稳定后，记录mV值。
7、 所记录的两个电位的差值即被定义为电极斜率，当溶液温度在25℃时，斜率应在22到30mV 之间。如果斜率不在此范围，按照**电极的准备**重新浸泡电极。如有其他技术故障，请参阅电极手册中的**故障排除**。

测量前注意事项

测量单位

样品中离子的浓度单位可为mol/L，ppm as Ca^{2+}，ppm as $CaCO_3$ 或其他方便使用的单位。不同浓度单位间的转换见**表1**。

表1 不同浓度间的转换

mol/L	ppm as Ca^{2+}	ppm as CaCO3
1×10^{-4}	4.01	10.0
2.5×10^{-4}	10.0	24.9
1.8×10^{-3}	70.6	176

样品要求

样品必须为水溶液并且不含有机溶剂。对于特殊应用请咨询 Thermo 水质分析部的技术人员。

样品和标准液应在同一温度下测量，并且低于 50℃。浓度为 10^{-3}M时，1℃的温度偏差会导致 4%的测量误差。

样品的 pH 值应该使用 NaOH 或 HCl 调节到 7-10。测量时应消除干扰，详情请参阅**干扰**章节。

测量注意事项

- 初次使用前，将电极放置在标准液中，浸泡过夜
- 使用NaOH或HCl调节样品的pH值到7-10。
- 测量时以相同的速度匀速搅拌所有的样品和标准液。磁力搅拌器会产生一定的热量，可在烧杯和磁力搅拌器之间垫上一块绝热物质，如软木块、硬纸版或海绵。
- 在测量前后应用蒸馏水彻底冲洗电极，甩干，以免溶液的交叉污染。***请勿擦拭或摩擦电极敏感膜***
- 每隔2小时，将电极放入标准液中测量以验证校正是否仍然有效。如果数值有变化，需要重新校正。
- 校正时使用新鲜的标准液。
- 测量间期，将电极储存在10^{-2}M钙离子标准液或100ppm $CaCO_3$标准液中。
- 为获得精确的测量结果务必使标准液和样品保持相同的温度。
- 当电极浸入溶液后请观察电极敏感膜附近是否有气泡，如果有，轻轻敲击电极以去除气泡。
- 电极响应变慢，可能是感应膜上附着了污物引起。此时将可电极浸泡与蒸馏水中5分钟，然后浸泡与标准液中至少1小时，直至使用。
- 测量离子强度高的样品时，需准备与样品背景成分相似的标准液
- 高浓度样品（>0.1M）需要稀释后测量。

分析方法

直接测量法可用于测量大量样品，非常简便。仅需一台仪表即可测量所有样品。样品与标准液的温度应该相同。

9332电极测量总钙离子和镁离子浓度（即水硬度）。9320电极仅测量钙离子浓度。

准备

1、 将电极浸泡在用NaOH调节pH到7-10的100ppm $CaCO_3$标准液 或0.1M 钙离子标准液中至少1个小时。
2、 向900100参比电极中添加900011填充液。
3、 将电极接到仪表上。
4、 准备两个浓度的标准液，其浓度相差 10 倍，样品的预期浓度应该落在这两个标准液之间，标准液可根据实际需要配制成任何浓度单位。标准液与样品须在相同温度进行测量。有关温度对电极性能的影响，请参阅**温度影响**。

测量步骤(使用 ISE 计)

请参阅仪表操作手册进行校正

1、 取 100mL 低浓度的标准液倒入 150mL 烧杯中，充分搅拌。
2、 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等待读数稳定，参照仪表操作手册输入当前校正标准液的浓度值。
3、 取 100mL 高浓度的标准液倒入 150mL 烧杯中，充分搅拌。
4、 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等待读数稳定，参照仪表操作手册输入当前校正标准液的浓度值。
5、 取 100mL 样品倒入 150mL 烧杯中，充分搅拌。用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等到读数稳定，仪表所显示的数值即为样品的浓度。

测量步骤(使用 mV 计)

请参阅仪表操作手册进行校正

1、 取 100mL 低浓度的标准液倒入 150mL 烧杯中，充分搅拌。
2、 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等待读数稳定，记录当前标准液的浓度和显示的 mV 值。
3、 取 100mL 高浓度的标准液倒入 150mL 烧杯中，充分搅拌。
4、 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等待读数稳定，记录当前标准液的浓度和显示的 mV 值。
5、 在半对数坐标纸上，以测量所得标准液的电位为纵轴，标准液浓度为横轴作图，如图 2。
6、 取 100mL 样品倒入 150mL 烧杯中，充分搅拌。
7、 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等到读数稳定，记录仪表所显示的 mV 值。
8、 参照步骤 5 中绘制的校正曲线，即可得出对未知样品的浓度。

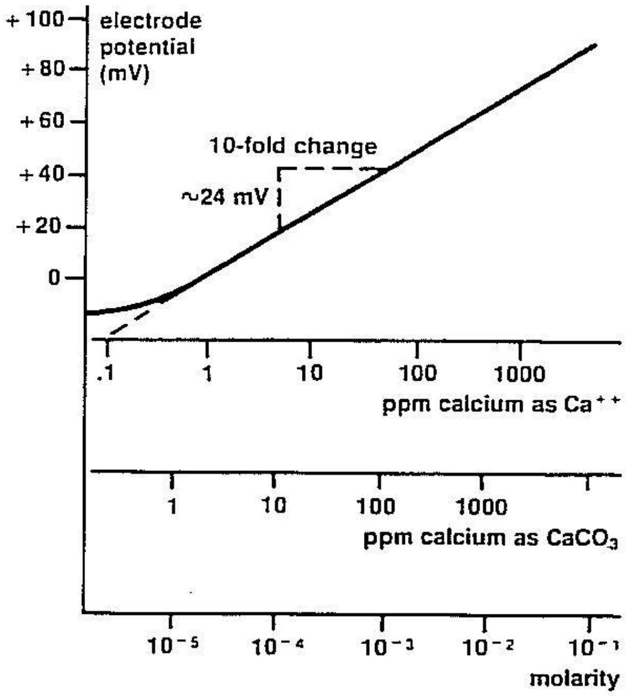


图2 典型的校正曲线

在直接测量法中，可在半对数图纸上绘制校正曲线。以测量所得标准液的电位为纵轴，浓度为横轴作图，在曲线的线性部分仅需两个标准液点就能建立校正曲线，而在非线性区域

需要更多点以求得精确结果。本操作手册中介绍的直接测量法适用于样品的浓度位于电极响应的线性区域。上图所示曲线仅为范例，可能与实际mV值不同。

电极的储存

将电极感应模块保存在玻璃瓶中，使用时再取出。组装好的电极可以保存在 0.01M 的钙离子标准液中。长期不用时请分解电极，用蒸馏水彻底冲洗，甩干并保存在瓶中。

900100 单液接参比电极在测量期间可储存于填充液或蒸馏水中。请勿让内部填充液蒸发或结晶。长期不用时将电极内填充液放空，用蒸馏水彻底冲洗，干燥储存。

故障排除

用下述系统的步骤来分析问题的所在。在离子测量系统中可以分为五个部分来进行故障的排除：仪表、电极、标准液、样品、测量方法。

仪表

仪表是最容易进行故障排除的一部分。仪表提供了用短路盖进行自检的方法以排除仪表的故障。参阅仪表的操作手册对仪表进行自检。

电极

1、 用蒸馏水彻底冲洗电极。
2、 检查电极操作斜率。
3、 如果电极斜率不在正常范围内，请参照**电极的准备**重新浸泡电极。根据操作说明清洗 900100 参比电极。
4、 重复步骤 2，检查电极斜率。
5、 如果电极仍无法正常操作，确定是否为钙离子电极或参比电极有问题，为此，请使用一支正常的电极重复斜率的检查。
6、 如果稳定性及斜率检查都正常，但测量仍然存在问题，样品可能含有干扰物质或络合剂，或测量方法错误，请参阅以下章节。
7、 在更换”故障”电极之前或无另一支电极可供测试时，请参阅操作手册，确保完成以下步骤：
   - 彻底清洗电极。
   - 正确准备电极。
   - 使用正确填充液、pH调节剂及标准液。
   - 使用正确的测量方法。
   - 参阅故障排除检查清单。

标准液

测量结果的好坏与标准液质量有很大关系，当测量有问题时请重配新的标准液，它可节省故障排除的时间。很多错误结果都是因标准液受污染、稀释、蒸馏水、或浓度计算错误引起。

配制标准液的最佳方法是逐级稀释法，先配制一个高浓度的标准液再用容量瓶逐级稀释，得到一系列所需的标准液。

样品

如果电极在标准液中校正和测量正常，但在样品中不正常，则样品中可能含有干扰物质、络合剂或其它物质影响测量或损坏电极的感应模块。如果可能，请确定样品组成以查出问题所在，请参阅**样品要求**和**干扰**。

测量方法

检查分析方法是否适合样品。直接测量并非总是适用。如果样品中存在大量络合物，则已知加量法为优选方法；如果样品粘稠，可以使用样品添加法。确定待测离子浓度在电极检测限内。如果有问题存在，请参阅相关方法说明和手册，确保测试方法无误。

欲了解最新信息，请点击www.thermo.com.

电极特性

电极响应

当离子浓度高于5 x 10^{-5}M时，以电极电位对浓度在半对数表上作图，得到的直线斜率约为22到30mV/每十倍浓度，见图2。此时电极具有较快的响应速度（99%的响应时间在1分钟以内）。低于此浓度时，电极响应时间将会变长，同时表现为非线性，见图3。

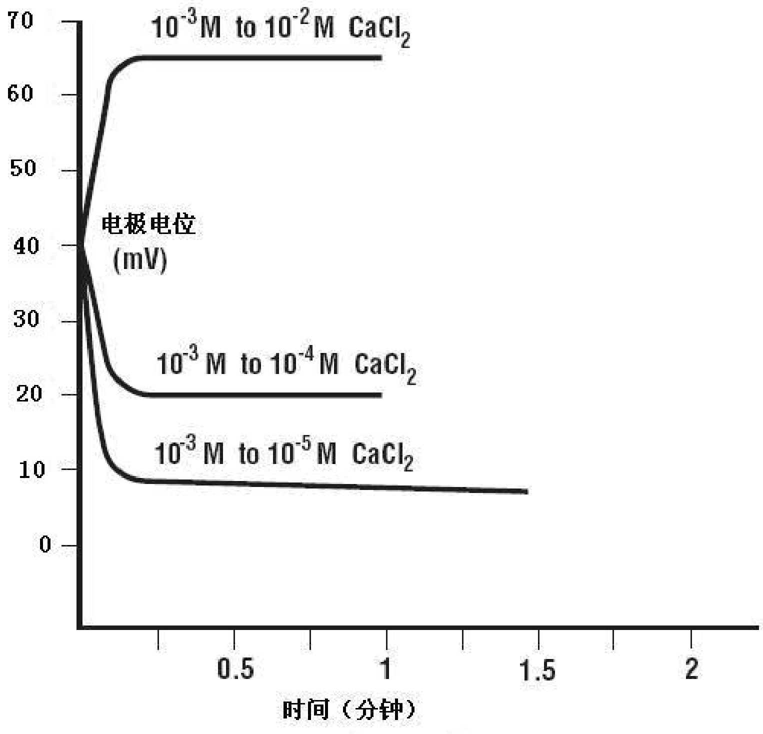


图3 电极响应速度

检测限

在纯的氯化钙溶液中，检测上限为1 M。当存在其他离子时，钙离子检测上限高于0.1 M，但测量时应该考虑参比电极液接界电位和盐析出的影响。盐度很高的样品会有盐在电极膜上析出，从而造成测量误差。总离子强度应当低于1M。测量浓度10^{-1} M～1M的样品时，需要在这浓度范围取4、5点进行校正，或稀释样品进行测量。

电极的检测下限取决于离子交换剂的微水溶性，它会造成测量误差。图2显示了在低浓度时，电极的实际响应值度与理论值的比较。

重现性

重现性受温度波动、漂移及噪声等因素的影响。在电极的工作范围内，重现性与浓度无关。若每小时校正一次，直接测量法的重现性可达±4%。

温度影响

温度的变化会影响电极的电位，故测量时样品与标准液的温差应不超过±1℃(±2℉)。在 10^{-3} M 浓度时，温度每改变 1℃将造成 4%的测量误差。由于参比电极取决于溶度积的平衡，绝对电位随温度的改变比较缓慢。电极的斜率会随温度的改变而变化，如Nernst方程式中的影响因子“S”。电极的斜率随温度的不同而变化见**表 2**。如果温度有改变，仪表和电极均需重新校正。只要电极达到了温度平衡，便可在 0 到 40℃的温度下使用。如果电极在与室温差别较大的温度下使用，达到温度平衡需要一个小时。

表 2 电极斜率随温度变化表

T/℃	S	T/℃	S
0	27.10	25	29.58
10	28.10	30	30.07
20	29.08	40	31.07

干扰

过高浓度的某些阳离子，将会对测量带来干扰及误差，**表 3** 列出了造成钙、镁离子 10%测量误差的常见阳离子浓度。

如果样品中含大量干扰离子，将导致测量结果不稳定，响应时间慢。此时请先将电极在蒸馏水中浸泡一个小时，然后在钙离子标准液中浸泡几个小时以恢复电极的性能。

当样品中干扰离子浓度高于**表 3** 中的值，并且恒定不变时，有时也可以对钙、镁离子浓度进行准确测定。例如，对合成海水的进行校正，也可以在海水中对钙、镁离子含量进行测定。

表 3　造成钙、镁离子 10%测量误差的常见阳离子浓度

Mol/L	**10^{-4}M**	**10^{-3}M**	**$10^{-2}Ca^{2+}$**
Na^+	8×10^{-3}	3×10^{-2}	8×10^{-2}
K^+	0.03	0.1	0.3
Cu^{2+}	3×10^{-6}	3×10^{-5}	3×10^{-4}
Zn^{2+}	3×10^{-6}	3×10^{-5}	3×10^{-4}
Fe^{2+}	6×10^{-6}	3×10^{-5}	3×10^{-4}
Ni^{2+}	10^{-5}	10^{-4}	6×10^{-4}
Sr^{2+}	4×10^{-5}	4×10^{-4}	4×10^{-3}
Ba^{2+}	6×10^{-5}	6×10^{-4}	6×10^{-3}

络合及沉淀

钙、镁离子能许多离子形成络合物，如氢氧根、硫酸根、碳酸氢根、碳酸根。络合程度取决于络合剂浓度、钙、镁离子浓度、溶液 pH 值和溶液总离子强度。电极只对溶液中游离的离子有响应，络合物的形成将导致测量结果偏低。

控制硫酸根浓度低于 5 x 10^{-4}M（50ppm）以避免形成$CaSO_4$和$MgSO_4$。控制总碳酸根和碳酸氢根浓度低于 3 x 10^{-3}M(280ppm),溶液pH调节至中性，以避免生成$CaCO^3$沉淀和$CaHCO^{3+}$络

合物。

订货信息

型号	描述
933201	9332水硬度电极感应模块
922006	0.1M钙离子标准液，475mL
923206	100ppm $CaCO_3$标准液，475mL
900100	单液接界Sure-Flow参比电极
900011	900100单液接界参比电极腔填充液，5x60mL瓶装

技术参数

测量范围

6×10^{-6} M to 1 M

pH 范围

7 – 10 pH

温度范围

0 - 40℃

电极阻抗

小于10兆欧姆

重现性

± 4%

样品

水溶液

最小样品体积

取3mL样品于50mL烧杯中测量

使用寿命

常规的实验室测量，电极感应模块的使用寿命至少为6个月

尺寸

电极长度（含电极帽）	127mm
电极直径	12mm
电极帽直径	16mm
电缆线长度	1m

赛默飞世尔科技（上海）有限公司
Thermo Fisher Scientific

北京
北京安定门东大街 28 号雍和大厦西楼 7 层 701-715 室
电话：（86-10）84193588
传真：（86-10）84193589
邮编：100007

上海
上海浦东新金桥路 27 号 6 号楼
电话：（86-21）68654588
传真：（86-21）64457909
邮编：201206

技术咨询热线：（86-21）68654588-2345

网址：www.thermo.com.cn